

渗透汽化膜分离技术用于工业粗 1,4-丁二醇溶液脱水的研究

李纲¹, 张宸², 张龔¹, 唐宇虹¹, 任秀秀², 钟璟^{2*}

(1. 中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏银川 750411;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要: 炔醛法生产工艺过程产生的粗 1,4-丁二醇(BDO)溶液中含有大量的水需要去除。采用渗透汽化膜分离技术对 BDO 溶液进行脱水,系统考察了膜重复性、操作温度及测试时间对分离性能的影响规律。随着料液的温度从 70℃ 升高到 100℃,膜的通量从 1.3 kg/(m²·h) 升高到 2.6 kg/(m²·h),增至 2 倍,且重复性较好。温度变高后杂质含量变化较少,而 BDO 损失率降低。随着渗透汽化时间的进行,原料侧水含量持续降低,而渗透液通量稍有降低,但水含量均在 98% (质量分数) 以上,化学需氧量(COD)值低于 2 500 mg/L。对测试前后的膜进行表征,表明该分子筛膜在高含水量条件下具有优异的长期稳定性。

关键词: 粗 BDO 溶液; 脱水; 渗透汽化; 膜分离; 稳定性

中图分类号: TQ028.8; O613.72

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0196-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.031

Dehydration of industrial crude 1,4-butanediol solutions by pervaporation membrane separation technology

LI Gang¹, ZHANG Chen², ZHANG Yan¹, TANG Yu-hong¹, REN Xiu-xiu², ZHONG Jing^{2*}

(1. Sinopec Great Wall Energy & Chemicals (Ningxia) Co., Ltd., Yinchuan 750411, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In the acetylene-aldehyde process, the crude 1,4-butanediol (BDO) solution contains a large amount of water that needs to be removed. Herein, pervaporation membrane separation technology was employed for the dehydration of BDO solutions. The influence of membrane repeatability, operating temperature, and testing duration on separation performance was systematically investigated. As the feed temperature increased from 70℃ to 100℃, the membrane flux rose from 1.3 to 2.6 kg/(m²·h), exhibiting a two-fold increase with favorable repeatability. Elevated temperatures resulted in negligible changes in impurity content, while the BDO loss rate was reduced. Over the test period of pervaporation, the water content in the feed solution decreased continuously, and the permeate flux showed a slight decline. The water content in the permeate remained above 98 wt%, with a chemical oxygen demand (COD) value below 2 500 mg/L. Characterization of the membrane before and after pervaporation testing demonstrated that the zeolite membranes possess excellent long-term stability under high-water-content conditions.

Key words: crude BDO solution; dehydration; pervaporation; membrane separation; stability

1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO)在常温下为无色油状液体,其沸点范围为 228~230℃,具有与水及乙醇、甲醇、丙酮等醇酮类溶剂的互溶性^[1]。作为重要的有机化工中间体与精细化工原料, BDO 广泛应用于聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯树脂、四氢呋喃等产品的合成,进而成为医药、纺织、汽车及建筑等领域的核心化学品^[2-3]。BDO 生产主要采用炔醛法合成工艺,该流程中会生成大量与 BDO 互溶的副产物水(水含量质量分数>40%),同时伴随醇类、盐类等杂质,化学需氧量(COD)高^[4-6]。由于水与 BDO 的相对挥发度差异显著,传统精馏法成为主要

脱水分离手段。然而, BDO 的高沸点特性使得精馏过程需消耗大量热能,且大量的水汽化导致塔内高负荷运行状态对设备稳定性构成挑战^[7-8]。

膜分离是一种用于物质分离、浓缩与提纯的新兴分离技术^[9]。渗透汽化是膜分离技术中的一种,在有机物脱水尤其是醇类脱水中有较为广泛的研究,尤其分离近沸、共沸、高沸点体系具有高效节能、清洁环保、占地面积小等优势^[10-11]。该技术基于原料液中各组分在膜材料中的扩散速率及吸附溶解性能的差异,通过化学势差作为驱动力实现目标组分的传质分离。自 20 世纪 90 年代,国内外已相继开

收稿日期: 2026-02-06; 修回日期: 2026-04-02

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技项目(225110)

作者简介: 李纲(1984-),男,本科,研究方向为精细化工, ligang.nxn@ sinopec.com; 钟璟(1972-),女,博士,教授,研究方向为膜材料及分离, 通讯联系人, zjwyz@ cczu.edu.cn。

发出 NaA 沸石分子筛等工业化膜材料,已成功应用于甲醇/水、乙醇/水、异丙醇/水、四氢呋喃/水等体系的渗透汽化脱水^[12-13]。然而,由于 NaA 沸石分子筛膜低硅铝比骨架结构使其在酸性或富水环境中结构易发生退化,从而限制了其在高水含量下的脱水应用^[14]。针对高水含量、高沸点的溶剂分离需求,开发兼具稳定与高效脱水性能的膜仍是当前的重要研究方向。

本研究针对高水含量粗 BDO 溶液,制备了核心分离膜,评价了渗透汽化膜分离技术对粗 BDO 溶液的脱水性能,研究了料液温度和测试时间对膜性能的影响,并通过表征手段解析测试前后膜结构的稳定性。采用膜分离法进行脱水这一过程,既可提高提浓塔生产能力,又节省了蒸汽的消耗。

1 材料与试剂

1.1 材料

本研究采用自制的沸石分子筛膜作为 BDO 脱水的渗透汽化膜材料,单管外径为 12 mm,内径为 8 mm,组件规格的填充有效膜面积为 0.4 m²;实验原料为中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司(以下简称“宁夏能化”)提供的炔醛法生产中提浓塔的 40 kg 粗 BDO 水溶液,其物化特性:弱碱性棕色液体,温度为 90~115℃,电导率为 710 μS/cm;组成:BDO 质量分数为 53%、水质量分数为 44%、甲醇、丙醇和丁醇的质量分数分别为 0.3%、0.1%和 1%、其他为含甲酸钠等杂质质量分数为 1.6%。

1.2 仪器

所用测试仪器主要包括:马弗炉及干燥箱,气相色谱(常州盘诺仪器有限公司),渗透汽化装置(自制)。

2 实验方法

2.1 渗透汽化测试

将粗 BDO 溶液经原料泵输送至膜分离机组,原料中的水分经膜组件由膜上游侧渗透至膜下游侧,最后一级膜组件下游侧的水进行回收。渗透汽化工艺流程如图 1 所示。测试条件为:温度 70~100℃(粗 BDO 溶液经过膜的温度),渗透侧压力<5 kPa,膜面液体流速控制在 1 L/min。实验过程中,每隔 0.5~1 h 收集冷凝渗透液。渗透液的组分使用气相色谱仪进行分析;化学需氧量(COD)值测试采用重铬酸盐法(HJ 828—2017)。膜渗透通量 F 计算如式(1)所示^[15]。

$$F = \Delta m / (\Delta t \cdot A) \quad (1)$$

其中, $\Delta m / \Delta t$ 为单位时间内收集的渗透液质量,kg/h; A 为膜有效面积,m²。

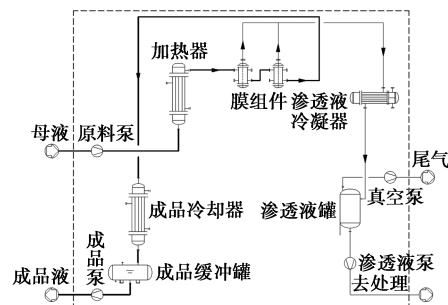


图 1 渗透汽化膜脱水工艺流程图

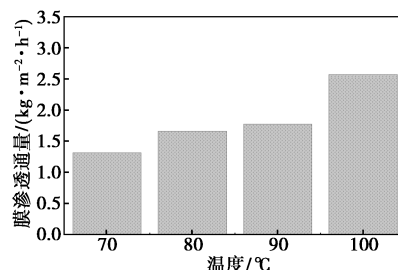
2.2 膜结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku/D-max 2500 PC)表征沸石膜的生长情况,步长为 0.02°,扫描速度为 5°/min。采用热重分析仪(TG, NETZSCH/209 F3)对样品的热稳定性进行测试,升温速率为 10℃/min,空气气氛,温度范围为 100~800℃。采用场发射扫描电镜(SEM, Zeiss/SUPRA-55)观察膜表面形貌。采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS, OXFORD/Xplore)分析膜表面元素比例。

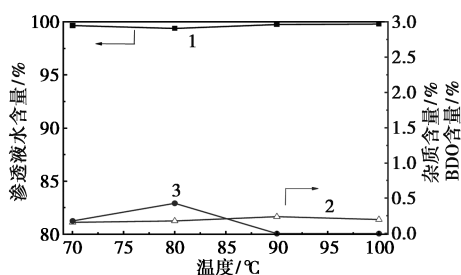
3 结果与分析

3.1 分子筛膜的渗透汽化性能

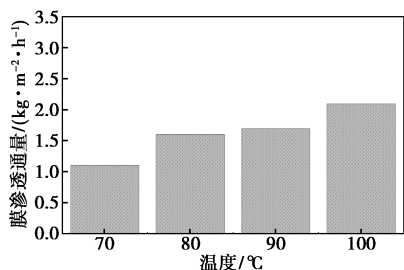
本研究制备了 2 批次分子筛膜,将其分别组装在组件中,在固定原料液组成条件下设置加热原料液的温度从 70~100℃,分别收集渗透冷凝液,测试渗透汽化性能随温度的变化,见图 2。随着操作温度的升高,膜的渗透通量呈现增大趋势,从 1.3 kg/(m²·h)提升到 2.6 kg/(m²·h)。温度增加了 30℃,通量增至 2 倍。此外,温度升高后对杂质含量的影响较少,但显著降低了 BDO 的损失率。当温度高于 90℃时,渗透液中 BDO 含量接近 0,表明 BDO 几乎无损失。COD 值随温度升高呈现下降趋势,从 70℃时的 7 000 mg/L 降至 90℃时的 2 150 mg/L,该数值已达到生化水处理工艺的要求(<5 000 mg/L)。



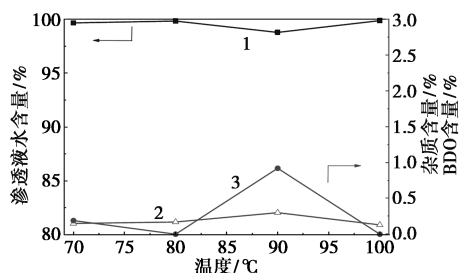
(a) 第 1 批膜渗透通量



1—水含量;2—杂质含量;3—BDO 含量
(b) 第 1 批膜渗透液组成



(c) 第 2 批膜渗透通量



1—水含量;2—杂质含量;3—BDO 含量
(d) 第 2 批膜渗透液组成

图 2 2 批膜的渗透汽化性能随温度变化

上述结果表明,高温条件对提升渗透汽化分离性能具有显著促进作用。其机理主要源于进料侧水的饱和蒸气压随温度升高而显著增加,而渗透侧蒸气压基本保持稳定,导致膜两侧蒸气压差(驱动力)增大,进而增强了水分子在膜内的渗透推动力,最终表现为水通量的提升^[16]。同时,随着温度升高,BDO 的渗透速率远低于水分子,二者在膜表面发生竞争吸附作用,导致 BDO 的损失率显著降低。针对第 2 批次分子筛膜的性能分析表明[图 2(c)、(d)],其渗透通量变化趋势与第 1 批膜基本一致,且渗透液中杂质及 BDO 含量均低于 1%。该结果表明本研究制备的膜具有良好的工业化重复制备性能,为规模化应用提供了实验依据。

为实现粗 BDO 溶液中的水含量继续降低,本研究选取其中一组分子筛膜开展长期稳定性测试,测试温度设定为粗 BDO 溶液出口温度 90℃。原料液水含量随渗透汽化时间的变化如图 3 所示,而渗透通量、渗透液水含量及 COD 值随渗透汽化时间的变

化趋势如图 4 所示。实验结果表明,在 27 h 的渗透汽化过程中,0.4 m² 的膜可将 40 kg 原料含 44% 的水脱除到 15% 以下,累计脱除水量 14 kg,对应单位膜面积脱水量达 1.29 kg/(m²·h)。对渗透液进行成分分析显示,其水含量始终维持在 98% 以上,且随渗透时间延长保持稳定。膜通量在初始阶段呈现显著波动,这可能与原料中高水含量导致的膜内吸附饱和效应及膜表面浓差极化现象有关^[17]。随着原料侧水含量持续降低,膜通量在前 20 h 内保持相对稳定,平均值达 1.3 kg/(m²·h)。当原料侧水含量降至 20% 以下时,膜通量逐渐下降。进一步选取 4 组渗透液进行 COD 值测定,结果显示所有样品 COD 值均低于 2 500 mg/L,满足生化水处理工艺的指标要求(<5 000 mg/L)。该结果表明,在高含水量(20%~44%)粗 BDO 溶液体系中,分子筛膜的分离性能稳定,为工业化应用提供了可靠依据。

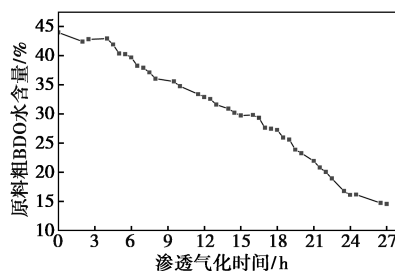
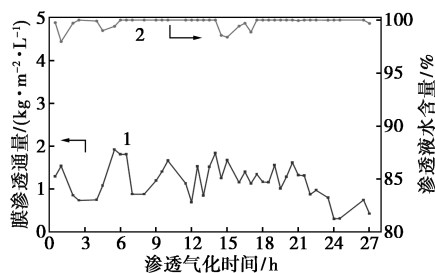
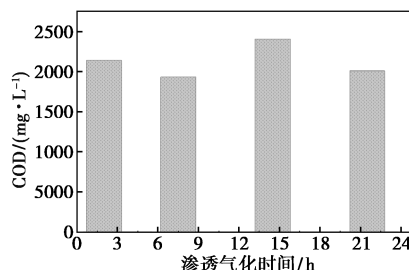


图 3 原料粗 BDO 中的水含量随渗透汽化脱水时间的变化



1—膜渗透通量;2—渗透液水含量

(a) 膜渗透通量与渗透液水含量



(b) COD 值

图 4 膜的渗透性能随渗透汽化脱水时间的变化

3.2 分子筛膜的结构稳定性

为深入探究粗 BDO 中高含水量及杂质污染

对分子筛膜结构的潜在影响,本研究在渗透汽化测试前后,对膜结构进行了系统的 XRD、TG、SEM、EDS 表征。首先,采用刮刀从膜表面均匀刮取粉末样品,并通过研磨处理。随后利用 XRD 对 2 种粉末的结晶结构进行精确表征,结果如图 5 所示。分子筛膜的特征衍射峰位于 $2\theta=7.7、13.3、20.4、23.6、24.8、28.3^\circ$ 及 31.4° ,这些峰位与 T 型分子筛膜的标准衍射图谱高度吻合,证实了其具有 $0.36\text{ nm}\times 0.51\text{ nm}$ 有效孔道的晶体结构^[18]。对比测试前后膜的 XRD 图谱发现,渗透汽化后膜的衍射峰位置及强度与原膜一致,表明膜的结构及孔径未发生明显变化,证明了分子筛膜在高含水量及多种杂质下仍能保持结构稳定,为后续工业化应用提供关键支撑。

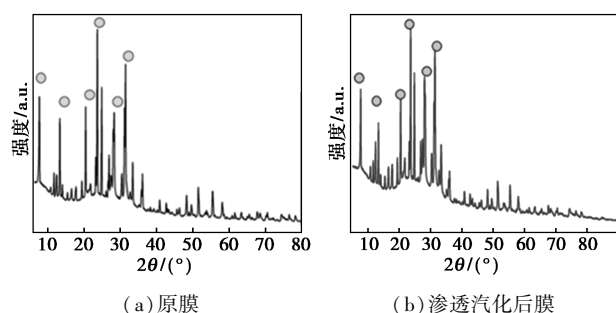


图 5 渗透汽化测试前后分子筛膜的 XRD 图

为评估分子筛膜在渗透汽化过程中的热稳定性,本研究对测试前后膜样品进行了热重分析,其失重曲线如图 6 所示。针对原膜样品,在室温至 200°C 温度范围内,其质量损失仅为 0.39% ,该现象主要归因于膜孔结构中吸附水的蒸发;在 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 高温区间,膜质量损失较小,仅有 0.18% ,最终质量残留率超过 99% 。值得注意的是,经过长期渗透汽化测试后的膜样品,在室温至 200°C 范围内表现出与原膜一致的热稳定性;而在 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 高温段,其质量损失虽略有增加(0.32%),但最终质量保持率仍维持在 99% 左右,与原膜相似,且高于其他报道的 T 型膜^[19]。这些结果充分证明,该分子筛

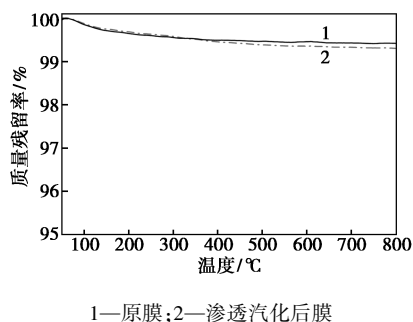


图 6 渗透汽化测试前后分子筛膜的失重曲线

膜材料具有卓越的热稳定性,为其在更高温度条件下的工程化应用提供了理论依据。

为深入解析渗透汽化测试对分子筛膜微观结构的影响,本研究通过 SEM 对测试前后膜的表面形貌进行了系统表征,考察膜表面结构变化及污染物负载情况。如图 7(a)所示,原膜表面呈现典型的纤维状结构,该结构由分子筛晶体在陶瓷载体表面交错生长,其连续性与致密性与膜对水/BDO 体系的高效分离性能高度吻合,表明纤维状结构构成了完整的膜层体系。经过长期渗透汽化测试后,膜表面纤维结构出现局部疏松现象[图 7(b)],但整体性能保持稳定。这一现象可能源于高温条件下流体对膜表面杂质的冲刷作用,进而优化了水的渗透通道。值得注意的是,在膜表面及截面均未观察到明显污染物沉积,表明该纤维状膜结构具有较好的抗污染能力。其连续的纤维网络不仅为水分子提供了高效的传输路径,同时通过物理阻隔作用有效防止了污染物的侵入,为膜在高含水量体系中的长期稳定运行提供了微观结构支撑。

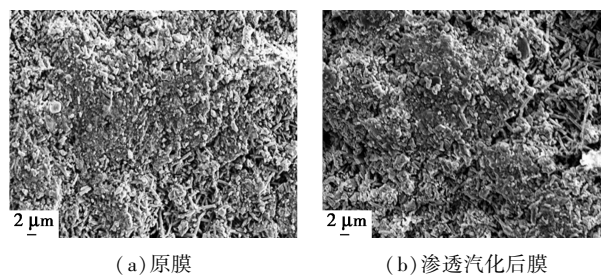


图 7 渗透汽化测试前后分子筛膜的 SEM 表面图

为深入解析渗透汽化膜的骨架结构特征及其元素分布规律,本研究采用 EDS 对膜表面进行逐点扫描分析,所得膜的元素组成如表 1 所示。在分子筛膜中,氧(O)元素作为硅(Si)和铝(Al)的骨架结构组成部分,其分布密度较高。原膜中的 Si/Al 原子比为 3.46 ,该比例显著高于 NaA 膜,表明本研究制备的分子筛膜在高含水量条件下具有更优异的结构稳定性^[20-21]。渗透汽化后的膜氧元素仍保持高的分布密度。Si/Al 比为 3.57 ,与原膜极为接近,进一

表 1 EDS 扫描原膜和渗透汽化后膜的元素比例

元素	原膜原子比	渗透汽化后膜原子比
O/K	80.38	73.16
Na/K	2.32	1.46
Al/K	3.87	5.55
Si/K	13.42	19.83
Si/Al	3.46	3.57

步证实了其骨架结构在长期渗透汽化过程中未发生显著改变。

4 结论

通过采用 T 型沸石分子筛膜对高水含量粗 BDO 溶液开展渗透汽化脱水实验。随温度升高膜渗透通量呈现显著提升趋势, BDO 损失率降低。随着原料液水含量的逐步降低, 膜通量略有下降, 渗透液水含量始终保持在 98% 以上, COD 值达到生化水指标要求。膜结构在长期测试过程中未发生明显变化, 在高含水量体系中具有优异稳定性。本研究为高沸点溶剂脱水处理提供了高效、稳定的膜分离技术方案, 具有重要的工程应用价值。

参考文献

- [1] Cheng J, Li J, Zheng L. Achievements and perspectives in 1,4-butanediol production from engineered microorganisms[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(36): 10480–10485.
- [2] 李庆远, 王超, 许世佩, 等. PBS 前体 1,4-丁二醇合成的反应工艺和催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(11): 5771–5782.
- [3] Haas T, Jaeger B, Weber R, et al. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(1): 83–88.
- [4] 杨倩. 炔醛法制 1,4-丁二醇生产过程中副产物分离回收工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [5] 李浩楠, 林发现. BDO 精馏工段的全程模拟与优化[J]. *化学工程*, 2023, 51(4): 68–72, 78.
- [6] Shi K, Wang R, Wang H, et al. Heat-pump distillation and dividing wall column processes for 1,4-butanediol purification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 379: 134960.
- [7] Lee S C, Woo H C, Kim Y H. Energy-efficient recovery process of 2,3-butanediol using 2-heptanol extraction[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2021, 160: 108286.
- [8] 李春利, 田昕, 李浩, 等. 高沸点热敏体系精馏过程的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(4): 1704–1714.
- [9] Liang B, He X, Hou J, et al. Membrane separation in organic liquid: Technologies, achievements, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(45): 1806090.
- [10] 刘鑫, 潘阳, 刘公平, 等. 渗透汽化-隔壁塔精馏耦合初步分离费托合成水的过程研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2020–2030.
- [11] Bolto B, Hoang M, Xie Z L. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, 50(3): 227–235.
- [12] 曾文豪. NaA 分子筛膜的渗透汽化应用及其污染与再生研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
- [13] 姜康康, 栾丽萍, 刘新磊. 渗透汽化有机混合物分离膜[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(1): 172–184, 196.
- [14] Li Y, Zhou H, Zhu G, et al. Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 297(1/2): 10–15.
- [15] 蒙延宗, 沈乐宇, 朱煦然, 等. 基于渗透汽化分离的 T 型分子筛气液分离膜研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(S1): 262–266.
- [16] Raza W, Yang J, Wang J, et al. HCl modification and pervaporation performance of BTESE membrane for the dehydration of acetic acid/water mixture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116102.
- [17] 吴海峰, 张春, 张玉亭, 等. 操作参数对中空纤维 NaA 分子筛膜渗透汽化性能影响的实验与模拟[J]. *高校化学工程学报*, 2016, 30(1): 33–39.
- [18] Li L, Lu Y, Li L, et al. Highly selective zeolite T membranes with different ERI stacking faults for pervaporative dehydration of ethanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119701.
- [19] Li G, Ma S, Ye F, et al. Permeation characteristics of a T-type zeolite membrane for bio-oil pervaporation dehydration[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 315: 110884.
- [20] 尹良伟. NaA 与 T 型分子筛膜渗透汽化脱水稳定性的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2014.
- [21] Liu J, Zhang J, Zhang H, et al. Synthesis of hierarchical zeolite T nanocrystals with the assistance of zeolite seed solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121228. ■
- [11] Xiang T, Yi J. Ultrasensitive and selective hydrogen sensing of SnO₂ nanofibers decorated with Pd single atoms[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 416: 136166–136175.
- [12] Xu H, Li J, Fu Y, et al. Sensitized mechanism of recovered S-SnO₂ from tin sludge for CH₄ detection by increasing oxygen vacancy density as an efficient strategy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 298: 126856–126864.
- [13] Yulianto B, Gumilar G, Septiani N L W. SnO₂ nanostructure as pollutant gas sensors: Synthesis, sensing performances, and mechanism[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015: 1–14.
- [14] Qin Y, Zhang Y, Lei J, et al. High-performance gas sensor based on Ag@SnO₂-Co₃O₄ hollow nanocomposite for fast and highly selective H₂S detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 428: 137463–137471.
- [15] Shao X, Zhang D, Tang M, et al. Amorphous Ag catalytic layer-SnO₂ sensitive layer-graphite carbon nitride electron supply layer synergy-enhanced hydrogen gas sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 147217–147225.
- [16] Suematsu K, Uchiyama A, Watanabe K, et al. Highly sensitive carbon monoxide sensor element with wide-range humidity resistance by loading Pd nanoparticles on SnO₂ surface[J]. *Sensors*, 2022, 22(8): 2967–2973. ■

(上接第 195 页)